

## NONMAGNETIC ONE-COMPONENT FULL-COLOR TONER

Patent Number: JP10312089  
Publication date: 1998-11-24  
Inventor(s): SHIMIZU ATSUSHI;; TATE SHUSUKE;; MARUTA MASAYUKI  
Applicant(s): KAO CORP  
Requested Patent: ☐ JP10312089  
Application Number: JP19970136200 19970509  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/097; G03G9/087; G03G9/09; G03G9/08  
EC Classification:  
Equivalents: JP3056122B2

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a full-color toner for a nonmagnetic one-component developer which can maintain electrification property even when the toner is used for a nonmagnetic one-component developing method by which a developer roll is brought into contact with a photoreceptor, and which can decrease fog, ghost and follow-up property which are problems for a nonmagnetic one-component developing method.

**SOLUTION:** This full-color toner is used for a developing device equipped with a developing roll and a blade which uniformly regulates the thickness of the toner layer formed on the developer roll and adds charges by triboelectrification. The toner consists of resin fine particles comprising a coloring agent, charge controlling agent and a binder resin essentially comprising at least a polyester resin, and an external additive. The charge controlling agent contains a metal salt of benzylic acid deriv. expressed by formula I (X is an alkali metal) and a metal salt of salicylic acid deriv. expressed by formula II. In formula II, R<1>, R<2> and R<3> are independently hydrogen atoms, straight- or branched-chain 1 to 10C alkyl groups or allyl groups, Y represents one kind selected from zinc, nickel, cobalt, copper and chromium.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

(19) 日本国特許庁 ( J P )

## (12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312089

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 G 9/097		G 0 3 G 9/08	3 4 6
9/087			3 3 1
9/09			3 6 1
9/08			3 7 5

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-136200	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成9年(1997)5月9日	(72) 発明者	清水 淳 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(72) 発明者	館 秀典 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(72) 発明者	丸田 特幸 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 非磁性一成分用フルカレートナー

(57) 【要約】

【課題】現像ロールと感光体が接触する非磁性一成分現像方式に使用した場合でも、帯電性を確保でき、非磁性一成分現像方式で問題となるかぶり、ゴースト及び追従性を低減することのできる非磁性一成分用フルカレートナーを提供すること。

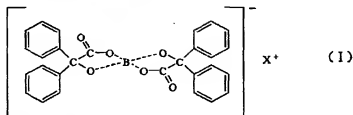
【解決手段】現像ロール及び該現像ロール上に形成されるトナー層の厚さを均一に規制しつつ摩擦帯電により電荷を付与するブレードを有する現像装置に使用される非磁性一成分用フルカレートナーにおいて、前記トナーが、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤及び電荷調整剤からなる樹脂微粒子と外添剤とからなり、前記電荷調整剤がベンジル酸誘導体の金属塩及びサリチル酸誘導体の金属塩を含有する非磁性一成分用フルカレートナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像ロールおよび該現像ロール上に形成されるトナー層の厚さを均一に規制しつつ摩擦帯電により電荷を付与するブレードを有する現像装置に使用される非磁性一成分用フルカラートナーにおいて、前記トナ

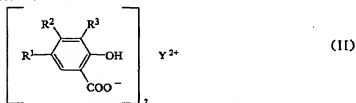
ーが、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤および電荷調整剤からなる樹脂微粒子と外添剤とからなり、前記電荷調整剤が一般式(1)：

【化1】



(式中、Xはアルカリ金属を示す)で表されるベンジル酸誘導体の金属塩および一般式(11)：

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して水素原子、直鎖または分枝鎖状の炭素数1〜10のアルキル基またはアリル基、Yは亜鉛、ニッケル、コバルト、銅およびクロムよりなる群から選ばれた1種を示す)で表されるサリチル酸誘導体の金属塩を含有することを特徴とする非磁性一成分用フルカラートナー。

【請求項2】 一般式(11)において、Yが亜鉛である請求項1記載の非磁性一成分用フルカラートナー。

【請求項3】 外添剤がシリカ微粒子である請求項1または2記載のトナー。

【請求項4】 外添剤の一次粒子の平均粒径が30〜100nmである請求項1〜3いずれか記載のトナー。

【請求項5】 外添剤がシリコンオイルで疎水化処理されており、該外添剤へのシリコンオイルの添加量が、該外添剤の表面積あたり2〜3mg/m<sup>2</sup>である請求項1〜4いずれか記載のトナー。

【請求項6】 外添剤によるトナーの被覆率が30%以上である請求項1〜5いずれか記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非磁性一成分用フルカラートナーに関する。さらに詳しくは、電子写真、静電記録、静電印刷等において、静電荷像を現像するための非磁性一成分用フルカラートナーに関する。

【0002】

【従来技術】従来、電子写真法としては米国特許第221776号明細書、同第2297691号明細書、同第2357809号明細書等に記載されている如く、光導電性絶縁層を一枚に帯電させ(帯電工程)、次いでその層を露光せしめ(露光工程)、露光された部分の電

荷を消散させることによって静電荷的な潜像を形成し、更に該静電潜像にトナーと称される着色された荷電した微粉末を付着せしめることによって可視化させ(現像工程)、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめた(転写工程)後、加熱、圧力あるいはその他の適当な手段によって永久定着せしめること(定着工程)からなる。そして、上記トナー像を転写した後、感光体表面を清掃するために(クリーニング工程)感光体上の残留トナーを掻き取っている。

【0003】これらのうち、現像工程では、トナーと、トナーに電荷を付与し磁力によりトナーを静電潜像部に搬送するために用いられるキャリアとの二成分よりなる現像剤を用いる二成分磁気ブラシ現像法が、従来最も都合よく用いられてきた。

【0004】しかしながら、二成分磁気ブラシ現像法は現像剤の搬送に磁力を用いるため、現像ロール中に磁石が必要であり、キャリアも鉄粉、ニッケル粉、フェライト等の金属もしくはその酸化物であるため、現像機および現像剤が重くなり、記録装置の小型軽量化を阻害する原因となる。

【0005】また、例えば、米国特許第3909258号明細書、および同第4121931号明細書に提案されているように、キャリアを用いずトナー内部に磁性体を内包させ、トナーの有する磁力によりトナーを静電潜像部に搬送する磁性一成分現像法も従来よりよく用いられてきた。しかしながら、この現像法も現像ロール内部には磁石が必要であり、現像装置の軽量化という観点からは不利である。

【0006】これらの現像法の上記問題を解消するために、米国特許第2895847号明細書、同第315

2012号明細書、特公昭41-9475号公報、同45-2877号公報、同54-3624号公報等に記載されている磁性粉を含有しないトナーのみを使用する非磁性一成分現像方式の検討、改良が盛んになれてきている。この現像法は、現像ロールに磁石を用いない点で記録装置の小型軽量化に対して非常に有利である。特に近年開発が盛んになっている小型のパーソナル用プリンター、および普通紙FAXに対してはこの現像方法を用いる例が多くなってきている。

【0007】しかし、非磁性一成分現像方式では、キャリアを使用しないため、トナーの帯電制御に対して非常に負荷がかかる。また、フルカラートナーの場合は特に、無色の電荷調整剤しか使用できず、帯電性の確保が困難である。

【0008】一方、トナーに安定した帯電性を付与する等の目的で、電荷調整剤としてベンジル酸誘導体の金属塩を用いたトナーが、特開平2-221967号公報、特開平7-84409号公報、特開平5-72812号公報および特開平5-165257号公報等に記載されているが、これらのトナーには、十分な帯電量が付与されないという欠点がある。

【0009】また、トナーに高い帯電性を安定して付与するため等の目的で、特開昭53-127726号公報、特開昭55-42752号公報および特開平7-271097号公報等には、サリチル酸誘導体の金属塩を電荷調整剤として用いたトナーが開示されているが、これらのトナーには、帯電の立ち上がり性に欠けるといふ欠点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技

術に鑑みてなされたものであり、現像ロールと感光体が接触する非磁性一成分現像方式に使用した場合でも、帯電性を確保でき、非磁性一成分現像方式で問題となるかぶり、ゴーストおよび追従性を低減することのできる非磁性一成分用フルカラートナーを提供することを目的とする。

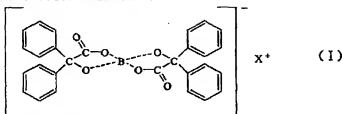
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するべく、鋭意検討を重ねたところ、驚くべきことに、非磁性一成分現像方式のトナーにおいて、ベンジル酸誘導体の金属塩を添加すると帯電の立ち上がり性の向上に、またサリチル酸誘導体の金属塩を添加すると帯電量のレベルアップに非常に効果があるというまったく新しい事実を見いだした。そこで、本発明者らはこの両者の電荷調整剤を組み合わせて使用することにより、従来の方法では困難であった非磁性一成分用フルカラートナーの帯電制御を可能にすることができることを見いだした。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

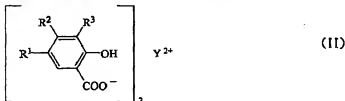
【0012】すなわち、本発明の要旨は、(1) 現像ロールおよび該現像ロール上に形成されるトナー層の厚さを均一に規制しつつ摩擦帯電により電荷を付与するブレードを有する現像装置に使用される非磁性一成分用フルカラートナーにおいて、前記トナーが、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤および電荷調整剤からなる樹脂微粒子と外添剤とからなり、前記電荷調整剤が一般式(1)：

【0013】

【化3】



【0014】(式中、Xはアルカリ金属を示す)で表されるベンジル酸誘導体の金属塩および一般式(II)：



【0016】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して水素原子、直鎖または分枝鎖状の炭素数1〜10のアルキル基またはアリル基、Yは亜鉛、ニッケル、コバルト、銅およびクロムよりなる群から選ばれた1種を示す)で表されるサリチル酸誘導体の金属塩を含有す

ることを特徴とする非磁性一成分用フルカラートナー、(2) 一般式(II)において、Yが亜鉛である前記(1)記載の非磁性一成分用フルカラートナー、(3) 外添剤がシリカ微粒子である前記(1)または(2)記載のトナー、(4) 外添剤の一次粒子の平均粒径が

30～100nmである前記(1)～(3)いずれか記載のトナー、(5) 外添剤がシリコンオイルで疎水化処理されており、該外添剤へのシリコンオイルの添加量が、該外添剤の表面積あたり2～3mg/m<sup>2</sup>である前記(1)～(4)いずれか記載のトナー、ならびに(6) 外添剤によるトナーの被覆率が30%以上である前記(1)～(5)いずれか記載のトナー、に関する。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】本発明の非磁性一成分用フルカレントナーは、前記したように、現像ロールおよび該現像ロール上に形成されるトナー層の厚さを均一に規制しつつ摩擦帯電により電荷を付与するブレードを有する現像装置に使用されるトナーであって、前記トナーが、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤および電荷調整剤からなる樹脂微粒子と外添剤とからなり、前記電荷調整剤がベンジル酸誘導体の金属塩およびサリチル酸誘導体の金属塩を含有することを特徴とするものである。

【0018】本発明において、樹脂微粒子に含有される結着樹脂は、ポリエステル樹脂を主成分とするものであり、その含有量は、トナーの耐久性および着色剤の分散性の確保の点から、結着樹脂中70重量%以上であることが好ましく、90～100重量%であることがより好ましい。

【0019】前記ポリエステル樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステルおよびカルボン酸無水物等のカルボン酸成分を原料モノマーとする。

【0020】2価のアルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2,2)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)ーポリオキシエチレン(2,0)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンタグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0021】3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,

4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0022】また、2価のカルボン酸成分としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸等のジカルボン酸、またはn-ドデシルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等の炭素数1～20のアルケニルコハク酸もしくはアルキルコハク酸、これらの酸の無水物、アルキル(炭素数1～12)エステル、その他の2価のカルボン酸を挙げることができる。

【0023】3価以上のカルボン酸成分としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-トリフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸、およびこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1～12)エステル等が挙げられる。

【0024】前記ポリエステル樹脂は、通常、前記アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中で180℃～250℃の温度で縮重合することにより製造することができる。この縮反応を促進せしめるため、通常使用されているエステル触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一銅、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用することができる。

【0025】前記ポリエステル樹脂の酸価は、着色剤の分散性を向上させるために10(KOHmg/g)以上、好ましくは15(KOHmg/g)以上であることが望ましく、トナーの耐環境性を悪化させないために、30(KOHmg/g)以下、好ましくは25(KOHmg/g)以下であることが望ましい。本発明において、酸価はJIS K0070に準じた方法で測定することができる。

【0026】前記ポリエステル樹脂のガラス転移点は、トナーの耐久性の観点から55℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは60～70℃であることが望ましい。本発明において、ガラス転移点とは、示差走査熱量計(セイコー電子工業(株)製、商品名:DSC210)を用い、100℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10℃/分で室温まで冷却した

サンプルを、昇温速度10℃/分で昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をいう。

【0027】前記ポリエステル樹脂の軟化点は、トナーの耐久性を確保するために、80℃以上、好ましくは90℃以上であることが望ましく、OHP透明性および着色性の確保の点から、140℃以下、好ましくは130℃以下であることが望ましい。本発明において、軟化点とは、ASTM E28-67に準拠した方法により測定されるものをいい、具体的には高化式フローテスター（株）島津製作所製、商品名：CFT-500A）を用い、1cm<sup>2</sup>の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより30kg/cm<sup>2</sup>の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量（流れ値）一度曲線を描きそのS字曲線の高さをhとするとときh/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）をいう。

【0028】前記ポリエステル樹脂以外に結着樹脂に含ませてもよい樹脂としては、スチレン、クロルスチレン、α-メチルスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸デシル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン等の単独重合体または共重合体が挙げられる。

【0029】また、更にポリアミド、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、シリコン系樹脂、フ

ッ素系樹脂、石油樹脂等も用いることができる。

【0030】本発明に使用される着色剤としては、例えば、カーボンブラック；C. I. ピグメント・イエロー1、同3、同74、同97、同98等のアゼト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料；C. I. ピグメント・イエロー12、同13、同14、同17等のアゼト酢酸アリールアミド系ジアゾ黄色顔料；C. I. ソルベント・イエロー19、同77、同79、C. I. ディスパーズ・イエロー164等の黄色染料；C. I. ピグメント・レッド48、同49：1、同53：1、同57、同57：1、同81、同122、同5等の赤色もしくはは紅色顔料；C. I. ソルベント・レッド49、同52、同58、同8等の赤色系染料；C. I. ピグメント・ブルー15：3等の銅フタロシアニンおよびその誘導体の青色系染料；C. I. ピグメント・グリーン、同36（フタロシアニン・グリーン）等の緑色顔料等が使用可能である。これらの染料等は、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。前記着色剤の使用量は、特に限定されないが、通常、結着樹脂100重量部に対して2〜7重量部程度であることが好ましい。

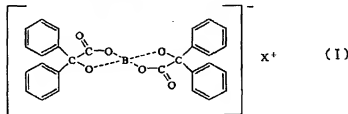
【0031】本発明に使用される電荷調整剤は、ベンジル酸誘導体の金属塩およびサリチル酸誘導体の金属塩が挙げられる。

【0032】本発明において使用される前記ベンジル酸誘導体の金属塩およびサリチル酸誘導体の金属塩は、ともに無色であり、トナーに高い負帯電を付与することができる。また、ベンジル酸誘導体の金属塩は帯電の立ち上がり性の向上に、サリチル酸誘導体の金属塩は帯電量のレベルアップにそれぞれ非常に効果がある。従って、両者を併用することにより、非磁性一成分現像方式のトナーで問題となるかぶり、ゴーストおよび追従性を良好にすることができる。

【0033】本発明に使用されるベンジル酸誘導体の金属塩は、一般式（I）：

【0034】

【化5】



【0035】（式中、Xはアルカリ金属を示す）で表される。

【0036】一般式（I）において、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、これらの中では、帯電の立ち上がり性が最も速い点からカリウムが好ましい。

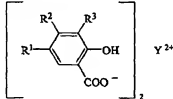
【0037】前記ベンジル酸誘導体の金属塩において、

Xがカリウムであるベンゼン酸誘導体は、例えば、「L R 147」（日本カーリット（株）製）として入手することができる。

【0038】前記ベンジル酸誘導体の金属塩の使用量は、帯電の立ち上がり性を向上させるために、結着樹脂100重量部に対して0.3重量部以上、好ましくは0.5重量部以上であることが望ましく、電荷調整剤の

導電性による帯電量の低下を防止するために、結着樹脂100重量部に対して3重量部以下、好ましくは2重量部以下であることが望ましい。

【0039】本発明に使用されるサリチル酸誘導体の金



【0041】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して水素原子、直鎖または分枝鎖状の炭素数1~10のアルキル基またはアリル基、 $\text{Y}$ は亜鉛、ニッケル、コバルト、銅およびクロムよりなる群から選ばれた1種を示す)で表される。

【0042】一般式(II)において、炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0043】 $\text{Y}$ は、亜鉛、ニッケル、コバルト、銅およびクロムよりなる群から選ばれた1種であり、これらの中では、帯電性の付与効果が最も良好な亜鉛が好ましい。

【0044】前記サリチル酸誘導体の金属塩は、例えば、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^3$  が tert-ブチル基、 $\text{R}^2$  が水素原子、 $\text{Y}$  が亜鉛である例としては、「E-84」(オリエント化学工業(株)製)、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^3$  が tert-ブチル基、 $\text{R}^2$  が水素原子、 $\text{Y}$  がクロムである例としては、「E-81」(オリエント化学工業(株)製)として入手することができる。

【0045】また、前記サリチル酸誘導体の金属塩は、CLARK, J. L. KAO, H. (1948) J. Amer. Chem. Soc. 70, 2151に記載された方法によって容易に合成することができる。例えば、溶媒中に2モルのサリチル酸のナトリウム塩(サリチル酸誘導体のナトリウム塩を含む)と、1モルの塩化亜鉛とを添加して混合し、加熱して攪拌することにより亜鉛塩として得ることができる。この金属塩は白色を呈する結晶であり、結着樹脂中に分散させた場合にも着色を示さないものである。金属塩が亜鉛塩以外のものについても前記した方法に準じて製造することができる。

【0046】前記サリチル酸誘導体の金属塩の使用量は、帯電量を向上させるために、結着樹脂100重量部に対して0.5重量部以上、好ましくは1重量部以上であることが望ましく、電荷調整剤の脱離を防止する観点から結着樹脂100重量部に対して10重量部以下、好ましくは5重量部以下であることが望ましい。

【0047】前記ベンジル酸誘導体の金属塩とサリチル酸誘導体の金属塩を併用する際の、ベンジル酸誘導体の

金属塩は、一般式(II)：

【0040】

【化6】

(II)

金属塩とサリチル酸誘導体の金属塩との重量比(サリチル酸誘導体の金属塩/ベンジル酸誘導体の金属塩)の値は、1以上、好ましくは1.5以上であることが望ましい。1以上とすることにより、ベンジル酸誘導体の金属塩の添加による帯電量の低下をサリチル酸誘導体の金属塩の添加によって補うことができる。

【0048】本発明においては、前記ベンジル酸誘導体の金属塩およびサリチル酸誘導体の金属塩以外に、通常使用される電荷調整剤を併用することもできる。

【0049】さらに、前記樹脂微粒子には、必要に応じて、例えば、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、導電性物質、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、オフセット防止剤等の各種内添剤を添加してもよく、これらは2種以上を併用してもよい。しかしながら、本発明において前記ポリエステル樹脂を結着樹脂として用いた場合、前記オフセット防止剤は特に添加する必要がなく、また添加する場合であっても、添加量は少量でよい。

【0050】前記樹脂微粒子は、混練粉砕法、スプレイドライ法、重合法等の従来より公知の製造法により製造することができる。例えば、一般的な例としては、まず結着樹脂、着色剤、電荷調整剤および各種内添剤等を公知の混合機で均一に分散混合し、次いで混合物を密閉式ニーダー或いは1軸または2軸の押出機等で溶融混練し、冷却後、粉砕し、分級する方法が挙げられる。混練機は連続生産できる等の優位性から近年は1軸または2軸の押出機が主流であり、例えば、(株)神戸製鋼所製のKTK型2軸押出機、東芝機械(株)製のTEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製の2軸押出機、池貝鉄工所(株)製のPCM型2軸押出機、ブス社製のコニーダー等が好適に用いられる。

【0051】このようにして得られる樹脂微粒子の平均粒径は、通常、5~12 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは7~10 $\mu\text{m}$ であることが望ましい。なお、ここの平均粒径は、体積平均の粒径である。

【0052】本発明の非磁性一成分用フルカラーナナーは、前記樹脂微粒子の表面に外添剤が添加されたものである。

【0053】本発明に使用される外添剤としては、従来より公知である材料が使用可能である。例えば、二酸化

珪素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錳等が挙げられるが、これらのなかでは、流動性および帯電性の付与の点からシリカ微粒子が好ましい。

【0054】本発明に使用される外添剤の一次粒子の平均粒径は、特に限定されないが、ランニングに伴う外添剤のトナーへの埋め込みを生じにくくするために、30nm以上であることが好ましく、外添剤により感光体の表面が傷つけられる等の弊害を防ぐために100nm以下、好ましくは70nm以下であることが望ましい。

【0055】本発明に使用される外添剤の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置により測定可能である。粒子の二次凝集を解離することは困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より粒径を求めることが最善である。また、別の指標としては、外添剤が、例えば、真比重2.3g/cm<sup>3</sup>のシリカの場合、BET比表面積20～80m<sup>2</sup>/gのもの上記粒径に相当する。

【0056】本発明に好ましく用いられる市販品として具体的には、日本アエロジル（株）製：MOX80（平均粒径：約30nm）、OX50（平均粒径：約40nm）およびTT600（平均粒径：約40nm）、出光興産（株）製：I-T-PB（平均粒径：約40nm）およびI-T-PC（平均粒径：約60nm）、富士チタン工業（株）製：TAF110A（平均粒径：約40～50nm）およびTAF510（平均粒径：約40～50nm）等が挙げられる。これらの外添剤は、単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0057】前記外添剤によるトナーの被覆率は、流動体の付与効果を向上させるために30%以上が好ましく、50～90%がより好ましい。但し、本発明において外添剤として、例えばシリカをトナーに添加した場合、シリカは一部凝集状態でトナー表面に付着するため、実際の被覆率は低くなっている。

【0058】従って、本発明における被覆率は、次の式で算出されたものとする。

$$f(\%) = \sqrt{3/2\pi} \times (D \cdot \rho \tau) / (d \cdot \rho s) \times C \times 100$$

（式中、外添剤の粒径をd、トナーの粒径をDとし、 $\rho \tau$ 、 $\rho s$ はそれぞれトナー、外添剤の真比重である。またCは外添剤/トナーの重量比である。）

【0059】本発明において、前記外添剤はシリコンオイルで疎水化処理されていることが好ましい。

【0060】疎水化処理に用いるシリコンオイルとしては、25℃に於ける粘度が50～10000cSであるジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル等が使用できる。

【0061】本発明では、疎水化処理における外添剤へのシリコンオイルの添加量が、該外添剤の表面積あたり、2～3mg/m<sup>2</sup>であることが好ましい。2mg/m<sup>2</sup>以上とするのは、シリコンオイルで疎水化してから低減させる効果が高めるためであり、3mg/m<sup>2</sup>以下とするのは、外添剤の凝集を防止してトナーの表面に均一に付着させるためである。このような添加量は、例えば、BET比表面積が50m<sup>2</sup>/gの外添剤の場合、外添剤100重量部当たり、10～15重量部に相当する。

【0062】ここで外添剤の表面積は、BET比表面積を指すものであり、市販されている塗料吸着によるBET比表面積測定装置を用いて測定することができ、例えば、（株）島津製作所製の流動式比表面積自動測定装置（フローソープ2300型）などを用いることができる。

【0063】シリコンオイルによる疎水化処理の方法としては、シリコンオイルが外添剤の表面に吸着する方法であれば特に限定されず、例えば外添剤を混合槽で攪拌しつつ、シリコンオイルを溶媒にて希釈して噴霧し、攪拌を続けながら槽内で一定時間加熱乾燥するなどの方法が挙げられる。

【0064】シリコンオイルにより疎水化処理を施した外添剤は、前記のように30nm以上のものが好ましいが、市販品としては、例えば、RA200HS（日本アエロジル（株）製、平均粒径：約12nm）、HV K2150（ワッカーケミカル社製、平均粒径：約13nm）、アエロジル R972（日本アエロジル（株）製、平均粒径：約16nm）、RY200（日本アエロジル（株）製、平均粒径：約12nm）等を用いることができる。これらの外添剤は、単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0065】本発明において、前記外添剤を前記樹脂微粒子の表面に添加する方法は、特に限定されないが、例えば、分級したトナーと外添剤をスーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機等で攪拌混合する方法が挙げられる。この際、攪拌する回転数、混合時間等の混合条件はトナーの性能に合わせて適時決定すれば良く、また、前記外添剤は、予め解砕処理を施しておくともよい。

【0066】また、本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲内で、前記の外添剤とともに、表面処理を施さない公知の外添剤、シリコンオイル以外の疎水化処理剤により表面処理された公知の外添剤等を1種類



以上合わせて使用しても良い。

【0067】このようにして得られる本発明の非磁性一成分用フルカールトナーの平均粒径は、通常、5~12  $\mu\text{m}$ 、好ましくは7~10  $\mu\text{m}$ が望ましい。なお、ここの平均粒径は、体積平均の粒子径である。

【0068】本発明の非磁性一成分用フルカールトナーは、現像ロールおよび該現像ロール上に形成されるトナー層の厚さを均一に規制しつつ摩擦帯電により電荷を付与するブレードを有する現像装置に使用されるものである。

【0069】

【実施例】以下、製造例、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなら限定されるものではない。実施例にて得られた樹脂の軟化点、ガラス転移点および酸価は、それぞれ以下の方法に従って測定した。

【0070】<軟化点>高化式フローテスター（（株）島津製作所製、商品名：CFT-500A）を用い、1  $\text{cm}^3$  の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより30  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の荷重を与え、直径1 mm、長さ1 mmのノズルを押し出すように、これによりフローテスターのアランジャー降下量（流れ値）-温度曲線を描きそのS字曲線の高さをhとするとときh/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化

実施例1

結着樹脂(1)

100 重量部

電荷調整剤

商品名：「LR-147」（日本カーリット（株）製）

1.0 重量部

商品名：「E-84」（オリエント化学工業（株）製）

5.0 重量部

シアン顔料

C. I. ピグメント・ブルー15:3

5.0 重量部

【0075】上記組成の材料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、二軸押出機で混練りし、冷却、粗粉化した後、ジェットミルによって粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級し、平均粒径8  $\mu\text{m}$ の樹脂微粒子を得た。この樹脂微粒子100重量部に疎水性シリカ（アエロジル R-972、日本アエロジル（株）製）を1.0重量部を加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、トナー1とした。次式により算出した、シリカによ

実施例2

結着樹脂(1)

100 重量部

電荷調整剤

商品名：「LR-147」（日本カーリット（株）製）

1.0 重量部

商品名：「E-84」（オリエント化学工業（株）製）

3.0 重量部

シアン顔料

C. I. ピグメント・ブルー15:3

5.0 重量部

【0078】上記組成の材料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、二軸押し出し機で混練りし、冷却、粗粉化した後、ジェットミルによって粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級し、平均粒径8  $\mu\text{m}$ の樹脂微粒子を得

点とする。

【0071】<ガラス転移点の測定>示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）製、商品名：DSC210）を用い、100℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10℃/分で室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10℃/分で昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間で最大の傾斜を示す接線との交点の温度を、ガラス転移点とする。

【0072】<酸価>JIS K0070に準拠した方法により測定する。

【0073】樹脂製造例1

攪拌装置、反応生成水を冷却除去する還流冷却管、および窒素吹き込み管を取り付けた反応容器に、ポリオキシプロピレン（2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン350.0重量部、フマル酸116.0重量部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル0.8重量部を仕込み、マントルヒーター中で徐々に昇温し、窒素気流下210℃で脱水縮合反応を行い、軟化点が101.6℃、ガラス転移点が61.5℃、酸価が19.8（ $\text{KOHmEq/g}$ ）のポリエステル樹脂を得た。当該樹脂を結着樹脂（1）とする。

【0074】

るトナーの被覆率は75.2%であった。

【0076】 $f(\%) = \sqrt{3/2} \pi \times (D \cdot \rho \tau) / (d \cdot \rho_s) \times C \times 100$   
 （式中、シリカの粒径をd、トナーの粒径をDとし、 $\rho \tau$ 、 $\rho_s$ はそれぞれトナー、シリカの真比重である。またCはシリカ/トナーの重量比である。）

【0077】

た。この樹脂微粒子100重量部に疎水性シリカ（アエロジル R-972、日本アエロジル（株）製）を1.0重量部を加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、トナー2とした。実施例1と同様にして算出し

た、トナー2の被覆率は、75.2%であった。

【0079】

実施例3

結着樹脂(1)

100 重量部

電荷調整剤

商品名:「LR-147」(日本カーリット(株)製)

1.0 重量部

商品名:「E-84」(オリエント化学工業(株)製)

1.0 重量部

シアン顔料

C. I. ピグメント・ブルー15:3

5.0 重量部

【0080】上記組成の材料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、二軸押し出し機で混練りし、冷却、粗粉化した後、ジェットミルによって粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級し、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の樹脂微粒子を得た。この樹脂微粒子100重量部に疎水性シリカ(アエ

ロジル R-972、日本アエロジル(株)製)を1.0重量部を加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、トナー3とした。実施例1と同様にして算出した、トナー3の被覆率は、75.2%であった。

【0081】

比較例1

結着樹脂(1)

100 重量部

電荷調整剤

商品名:「LR-147」(日本カーリット(株)製)

1.0 重量部

シアン顔料

C. I. ピグメント・ブルー15:3

5.0 重量部

【0082】上記組成の材料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、二軸押し出し機で混練りし、冷却、粗粉化した後、ジェットミルによって粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級し、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の樹脂微粒子を得た。この樹脂微粒子100重量部に疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名:アエロジル R-97

2)を1.0重量部を加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、トナー4とした。実施例1と同様にして算出した、トナー4の被覆率は、75.2%であった。

【0083】

比較例2

結着樹脂(1)

100 重量部

電荷調整剤

商品名:「E-84」(オリエント化学工業(株)製)

5.0 重量部

シアン顔料

C. I. ピグメント・ブルー15:3

5.0 重量部

【0084】上記組成の材料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、二軸押し出し機で混練りし、冷却、粗粉化した後、ジェットミルによって粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級し、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の樹脂微粒子を得た。この樹脂微粒子100重量部に疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名:アエロジル R-97

2)を1.0重量部を加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、トナー5とした。実施例1と同様にして算出した、トナー5の被覆率は、75.2%であった。

【0085】

比較例3

結着樹脂(1)

100 重量部

シアン顔料

C. I. ピグメント・ブルー15:3

5.0 重量部

【0086】上記組成の材料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、二軸押し出し機で混練りし、冷却、粗粉化した後、ジェットミルによって粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級し、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の樹脂微粒子を得た。この樹脂微粒子100重量部に疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名:アエロジル R-97

た。

【0087】試験例1

トナー1~6について直径15mmの現像ロールを有する市販の非磁性一成分方式のフルカラー電子写真記録装置を用いて、以下に示すそれぞれの方法に従って、初期評価を行った。その結果を表1に示す。

【0088】(1)画像濃度

マクベス濃度計(マクベス社製、商品名:RD914)を用いて測定する。

2)を1.0重量部を加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、トナー6とした。実施例1と同様にして算出した、トナー6の被覆率は、75.2%であつ

【0089】(2) 現像ロール上の帯電量

現像ロール上のトナーを実際に吸引し、現像ロールに残った電荷と吸引したトナーの重量より求める。

【0090】(3) 感光体かぶり

感光体上の画像をメンディングテープに写し取り、色差計(ミノルタカメラ(株)製、商品名:CR-221)でY値を測定し、元のテープの値との差を測定する。

【0091】(4) ゴーストレベル

べた画像を印字した時の、現像ロール1周目(先端)と2周目のそれぞれの濃度をマクス濃度計(マクス社製、商品名:RD914)を用いて測定し、その濃度差を求める。なお、表中の評価は以下の評価基準による。

〔評価基準〕

A:  $\Delta ID < 0.05$

B:  $0.05 \leq \Delta ID < 0.1$

C:  $0.1 \leq \Delta ID < 0.3$

D:  $\Delta ID \geq 0.3$

ここで $\Delta ID$ は、1周目の濃度と2周目の濃度の濃度差を示す。

【0092】(5) 追従性レベル

べた画像を印字した時の、現像ロール2周目と25cm印字後のそれぞれの濃度をマクス濃度計(マクス社製、商品名:RD914)を用いて測定し、その濃度差を求める。なお、表中の評価は以下の評価基準による。

〔評価基準〕

A:  $\Delta ID < 0.1$

B:  $0.1 \leq \Delta ID < 0.3$

C:  $0.3 \leq \Delta ID < 0.5$

D:  $\Delta ID \geq 0.5$

ここで $\Delta ID$ は、2周目の濃度と25cm印字後の濃度の濃度差を示す。

【0093】

〔表1〕

	画像濃度	現像ロール上の帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	感光体かぶり	ゴーストレベル	追従性レベル
トナー1	L72	-22.8	-0.7	A	A
トナー2	L78	-18.5	-0.9	A	A
トナー3	L65	-13.3	-1.5	B	B
トナー4	L63	-8.3	-7.5	B	D
トナー5	L61	-20.5	-2.2	C	B
トナー6	L55	-9.3	-9.8	D	D

【0094】表1に示されるように、画像濃度においては、実施例により得られたトナー1〜3と比較例により得られたトナー4〜6に大差は見られないが、他の特性については、トナー4〜6と比較して、トナー1〜3は良好であることがわかる。

【0095】

【発明の効果】本発明により、非磁性一成分現像方式に使用した場合でも、帯電性を確保でき、問題となるかぶり、ゴーストおよび追従性を低減することのできる非磁性一成分用フルカラートナーを提供することが可能となった。